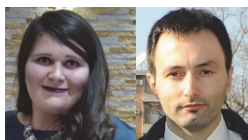


- [11] Грујић, Д. С. (2009). Одређивање трагова лекова у води методом течне хроматографијеса тандем масеном спектрометријом, Докторска дисертација, Београд, Технолошко металуршки факултет
- [12] Rahman, S. Z., Khan, R. A. (2006). Environmental Pharmacology – A New Discipline (Editorial), Indian J. Pharmacol. 34(4), (1–2).
- [13] Матовић, В. (2013). Токсиколошка процена ризика од лекова из животне средине, Универзитет у Београду- Фрамацеутски факултет, Београд.
- [14] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K-L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, Sci. Total Environ., 225, (109–118).
- [15] Mulroy, A.(2000). Correlating Residual Antibiotic Contamination in Public Water to Drug-Resistant Escherichia coli: Is Remediation an Option?C.C. Somerville, A.P. Sweeney, S.L. Chadwick, and Dotson, T. (2000). Antibiotic Resistant Bacteria in the Ohio River are not a Subset of Fecal Indicator, Bacteria Department of Biological Sciences, Marshall University
- [16] Закон о управљању отпадом („Сл. гласник РС“, бр. 36/2009 и 88/2010)
- [17] Министарство здравља и Министарство животне средине и просторног планирања, („Сл. гласник РС“, бр.78/2010, Правилник о управљању медицинским отпадом, Београд)



Слађана ЂОРЂЕВИЋ, Славко РАДЕНКОВИЋ, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, (e-mail: sladjadj93@gmail.com,slavkoradenkovic@kg.ac.rs)

ВЕЗИВАЊЕ ПОМАКОМ НАЕЛЕКТРИСАЊА – НОВИ ТИП ХЕМИЈСКЕ ВЕЗЕ

У овом чланку биће приказани најновији резултати из области теорије хемијске везе који указују да, поред класичној ковалентној и јонској везивања, постоји још један нови тип хемијској везивања – везивање помаком наелектрисања (енгл. *charge-shift bonding*). Показаћемо како је откривен овај тип хемијске везе применом савремених метода теорије валентне везе. Одрживост нововеденој концепцији везивања помаком наелектрисања доказан је на основу експерименталних резултата, као и коришћењем других теоријских метода.

Почетком савремене теорије о природи хемијске везе може се сматрати 1916. година када је Луис (Gilbert Lewis) у свом чувеном раду *The Atom and the Molecule* увео идеју о заједничком електронском пару и октетном правилу [1]. Теоријску основу за Луисову идеју дали су Хајтлер (Walter Heitler) и Лондон (Fritz London) у свом раду из 1927. године [2]. Хајтлер и Лондон су показали да енергија везе у молекулу H_2 потиче од спаривања електрона у заједнички електронски пар, који представља „резонанцију“ између две могуће комбинације спина електрона на атомима водоника: $H^{\uparrow}H^{\downarrow}$ и $H^{\downarrow}H^{\uparrow}$. Може се рећи да таласна функција коју су дали Хајтлер и Лондон представља квантно-механички запис Луисове идеје о заједничком електронском пару. На еквивалентност Луисовог и Хајтлер—Лондоновог приступа у опису хемијске везе први је указао Полинг (Linus Pauling) [3].

Хајтлер—Лондонов пионирски рад је био почетак примене квантно-механичких метода за опис хемијске везе. Даљи развој квантне механике дао је два приступа помоћу којих се може описати везивање у молекулу: теорију валентне везе (ВВ) и теорију молекулских орбитала (МО). Обе теорије су развијене у отприлике исто време, али су се убрзо разиле у две одвојене супротстављене школе које су се бориле за при-

мат. У недавном чланку [4], објављеном у *Хемијском ирејледу*, дат је кратак историјат ривалитета између ова два приступа.

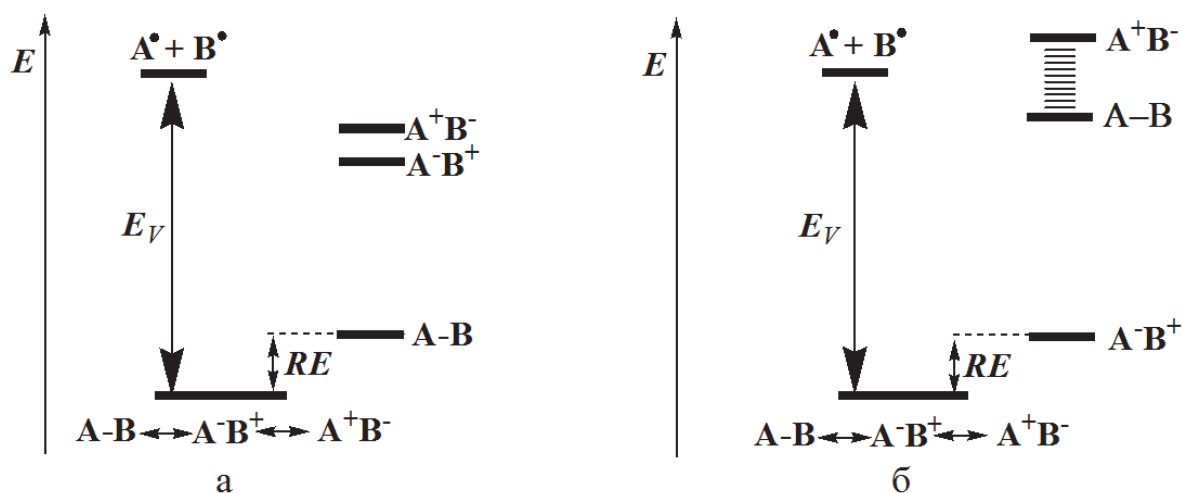
Теорија валентне везе била је доминантна све до средине педесетих година прошлог века, када започиње ера у којој међу хемичарима доминирају методе молекулских орбитала. Класични *ab initio* рачуни у оквиру теорије ВВ су рачунски веома захтевни. Све до осамдесетих година прошлог века није било могуће егзактно применити методу ВВ, што је често доводило до тога да њена примена даје погрешна предвиђања за разне хемијске проблеме. Последњих неколико деценија, захваљујући сталном развоју компјутерских капацитета, у непрекидном је порасту интересовање хемичара за коришћење методе ВВ [5].

Основу методе валентне везе представља Полингова идеја да хемијску везу опише као суперпозицију (резонанцију) једне ковалентне и две јонске валентне структуре (Слика 1) [6]. Подразумева се да је ковалентна структура стабилизована спаривањем спинова електрона, тј. кроз „резонанцију“ $A^{\uparrow}B^{\downarrow} \leftrightarrow A^{\downarrow}B^{\uparrow}$ која описује заједнички електронски пар између атома А и В. С друге стране, јонске структуре су стабилизоване услед привлачне електростатичке интеракције између два супротно наелектрисана фрагмента.



Слика 1. Шематски приказ хемијске везе између два атома (фрагмента) А и В, где А-В означава ковалентну, а $A^{\downarrow}B^{\uparrow}$ и $A^{\uparrow}B^{\downarrow}$ представљају јонске валентне структуре.

На Слици 2 је дат шематски приказ чувене Полингове парадигме о ковалентно-јонској суперпозицији [7]. Треба нагласити да је Полингова шема са Слике 2 стара више од 80 година. Шема подразумева постојање два основна типа хемијске везе: ковалентне



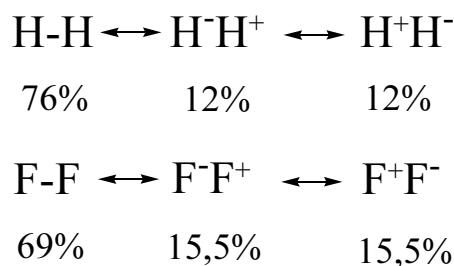
Слика 2. Класична Полингова парадигма о ковалентно-јонској суперпозицији у А-В вези. а) А-В веза са доминантним ковалентним карактером; б) А-В веза са доминантним јонским карактером. E_V је енергија везе; RE је енергија резонанције; на дијаграмима су приказане енергије појединачних валентних структура А-В, A^-B^+ и A^+B^- , као и енергија молекула А-В које је описан резонанцијом $A-B \leftrightarrow A^-B^+ \leftrightarrow A^+B^-$.

и јонске. Код ковалентног типа везе (Слика 2а) структура А-В има нижу енергију од преостале две јонске структуре (A^+B^- и A^-B^+). На другој страни, код јонског типа везе (Слика 2б), једна од јонских структура (рецимо да је то A^-B^+) ниже је енергије у односу на другу јонску (A^+B^-) и ковалентну структуру (А-В).

Шема са Сlike 2 описује два битна појма: енергију везе (E_V) и енергију резонанције (RE). Енергија везе одговара разлици енергије изолованих атома/фрагмената који настају дисоцијацијом посматране хемијске везе и енергије самог молекула који је описан резонанцијом три валентне структуре ($A-B \leftrightarrow A^-B^+ \leftrightarrow A^+B^-$). Енергија резонанције се рачуна као разлика енергије најстабилније валентне структуре и енергије добијене за молекул који описан помоћу три валентне структуре.

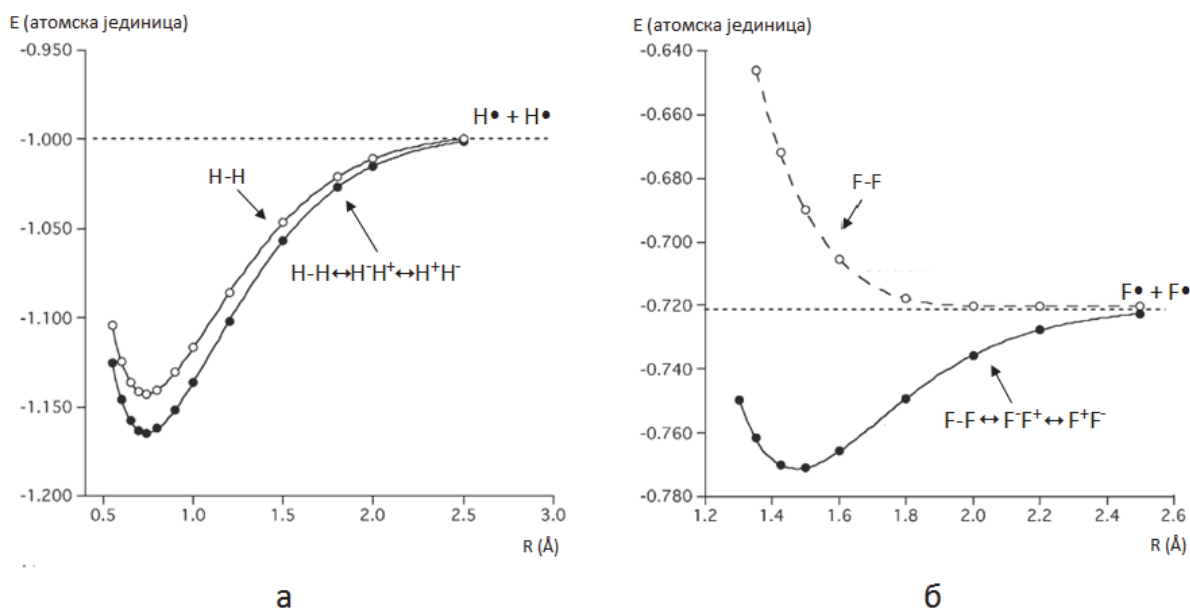
Резултати обимног истраживања, добијени коришћењем савремених метода ВВ, започетог још деведесетих година прошлог века, показали су да Полингова шема има неке битне недостатке. Наиме, у шеми са Сlike 2, подразумева се да ковалентна структура А-В увек има везујући карактер, тј. да има нижу енергију од енергије фрагмената добијених раскидањем везе. Да бисмо илустровали овај недостатак Полингове шеме, посматраћемо како савремене методе ВВ описују везу у молекулима H_2 и F_2 . Како је реч о хомонуклеарним молекулима, по свим класичним критеријумима, у H_2 и F_2 треба да постоји ковалентна веза. На Сlici 3 приказане су валентне структуре којима се описује везивање у молекулима H_2 и F_2 . Такође, на Сlici 3 дати су удели појединачних валентних структура у укупном резонанционом хибриду, тј. укупној таласној функцији која описује дати молекул. Подаци приказани на Сlici 3 добијени су коришћењем једне од савремених метода ВВ и преузети су из рада [8]. Добијени резултати показују да у молекулима H_2 и F_2 ковалентна структура има отприлике исти удео. Овај резултат иде у

прилог традиционалном схватању да у молекулима H_2 и F_2 постоји ковалентна веза.



Слика 3. Валентне структуре којима се описује веза у молекулима H_2 и F_2 . Наведени су и удели (у процентима) појединачних валентних структура; подаци су преузети из рада [8].

Детаљна испитивања ипак показују да је природа хемијског везивања у молекулима H_2 и F_2 битно различита. Слика 4 приказује енергетске криве дисоцијације за ова два молекула. Енергетска крива дисоцијације показује како се енергија молекула мења са променом дужине посматране везе. Ако се посматрани молекул представи резонанцијом три валентне структуре (у случају H_2 : $H-H \leftrightarrow H^-H^+ \leftrightarrow H^+H^-$; у случају F_2 : $F-F \leftrightarrow F^-F^+ \leftrightarrow F^+F^-$), добијају се криве приказане пуним кружићима. Ако се пак молекул опише само ковалентном структуром (у случају H_2 : $H-H$; у случају F_2 : $F-F$), добијају се криве приказане празним кружићима. Испрекидане линије на графицима са Сlike 4 одговарају енергији изолованих атома који настају раскидањем везе у датом молекулу. Слика 4а показује да у случају молекула H_2 сама ковалентна структура може да опише највећи део енергије везе, што је у сагласности са претпоставком да је $H-H$ веза ковалентна. Са друге стране, за молекул F_2 (Слика 4б) ковалентна структура има антивезујући карактер за сва међуатомска растојања, тј. енергија молекула описаног преко ковалентне структуре $F-F$ већа је од енергије два изо-



Слика 4. Криве енергије дисоцијације за молекула H_2 (а) и F_2 (б) преузете из рада [7]; криве са пуним кружићима одговарају опису молекула помоћу резонанционог хибрида три валентне структуре; криве са празним кружићима одговарају опису молекула помоћу једне ковалентне структуре.

лована атома F. Ови резултати показују да везивање у молекулу F_2 не може да се опише ковалентном структуром и да је природа F-F везе битно другачија у односу на H-H везу.

ВЕЗИВАЊЕ ПОМАКОМ НАЕЛЕКТРИСАЊА

Енергетске криве дисоцијације приказане на Слици 4 указују да чувена Полингова шема везивања има значајне недостатке. Још један битан недостатак Полингове шеме са Слике 2 је да она занемарује удео енергије резонанције у енергији везе, тј. подразумева да је енергија резонанције занемарљиво мала у односу на енергију везе. У Табели 1 дати су резултати, преузети из рада [8], добијени применом савремене методе ВВ за једну серију молекула. Може се приметити да је код молекула H_2 , Li_2 , Na_2 , CH_3-H , $NaCl$, NaF и LiF енергија резонанције значајно мања од енергије везе. Овакви молекули се могу добро уклопити у Полингову шему. У молекулима H_2 , Li_2 , Na_2 , и CH_3-H постоји ковалентна веза, док је у молекулима $NaCl$, NaF и LiF веза јонска. С друге стране, код молекула CH_3-F RE је тек нешто мања од E_V док је код молекула F_2 , Cl_2 и Br_2 RE значајно већа од енергије везе. Најдрастичнији случај је молекула F_2 у коме до везивања долази искључиво услед стабилизације резонантном енергијом, тј. највећи допринос енергији везе даје ковалентно-јонско мешање. Енергија резонанције даје меру „мешања“ јонских и ковалентних структура којима се описује веза. Молекули у којима енергија резонанције представља највећи допринос енергији везе одступају од класичне класификације хемијских веза. Ови резултати су показали да, поред класичног ковалентног и јонског везивања, постоји и трећи тип хемијског везивања, тзв. везивање помаком наелектрисања (енгл. *Charge-Shift Bonding*). Везивање помаком наелектри-

сања јавља се у случајевима када је енергија резонанције главна компонента енергије везе, док ковалентно спаривање електрона и/или јонско привлачење дају мањи допринос енергији везе. Предложено је да се хемијско везивање класификује као везивање помаком наелектрисања ако је вредност енергије резонанције већа од 50% енергије везе. Постоје и екстремни случајеви када се везивање комплетно остварује везивањем помаком наелектрисања, тј. када RE премашује вредност енергије везе [9]. Један такав пример је молекула F_2 , где је чиста ковалентна интеракција одбојна (антивезујућа) на свим међуатомским удаљеностима (Слика 4).

Табела 1. Вредности енергије везе, као и резонантне енергије за серију молекула.

	E_V (kJ mol ⁻¹)	RE (kJ mol ⁻¹)
H-H	439,3	38,5
Li-Li	87,9	11,7
Na-Na	54,4	0,0
F-F	141,4	260,2
Cl-Cl	164,4	203,8
Br-Br	184,5	248,5
CH_3-H	442,2	63,2
CH_3-F	415,1	296,6
CH_3-Cl	334,3	192,0
Li^+F^-	437,2	46,9
Na^+F^-	359,8	37,7
Na^+Cl^-	332,6	42,3

На основу резултата који су тренутно доступни, нађено је да се везивање помаком наелектрисања јавља код оних веза које су окружене значајном електронском густином. То доводи до јаког тзв. Паулије-

вог одбијања, што слаби утицај ковалентне компоненте у везивању. Прекомерну Паулијеву репулзију могу да створе усамљени електронски парови у близини везе, као на пример у вези између халогенида или код кисеоник—кисеоник веза. Слично је код молекула са мосним везивањем, као у случају [1,1,1]пропелана, а и код многих других једињења са малим прстеном [8]. Исто тако постоје назнаке да се везивање помаком наелектрисања јавља и у првој периоди прелазних метала, који у валентним орбиталама садрже попуњене d орбитале које могу играти исту улогу као усамљени електронски парови код претходно поменутих атома неметала. Показано је да веза М-Н у хидридима прелазних метала има карактер везивања помаком наелектрисања. Код испитиваних хидрида прелазних метала значај резонантне енергије у везивању расте идући слева на десно у периодном систему елемената. У недавном истраживању [9], испитивана је природа везе у три изоелектронска двоатомска молекула: Cu_2 , Ag_2 и Au_2 . Нађено је да је ковалентно-јонска резонантна енергија има допринос од 40-50% укупној енергији везе, што указује на значајан карактер везивања помаком наелектрисања у овим молекулима.

ОДРЖИВОСТ КОНЦЕПТА ВЕЗИВАЊА ПОМАКОМ НАЕЛЕКТРИСАЊА

Иако идеја о везивању помаком наелектрисања потиче из теорије валентне везе, потврду овог типа везивања дају и резултати добијени применом молекулско орбиталних метода. Заинтересоване читаоце упућујемо на радове [7,8]. Наиме, применом интерпретативних метода, какве су AIM (енгл. *Atoms In Molecules*) и ELF (енгл. *Electron Localization Function*) потврђена је одрживост концепта везивања помаком наелектрисања.

Да је везивање помаком наелектрисања реалан феномен, а не само резултат који се може добити у оквиру теорије валентне везе, говоре и експериментални подаци. Данас је могуће мерити електронску густину помоћу рендгенске и неутронске дифракционе технике. Електронска густина се може измерити у делу молекула где настаје веза. Да би се на основу измерене електронске густине могла анализирати природа хемијске везе, одређује се тзв. везујућа електронска густина, која је дефинисана на следећи начин:

$$\Delta\rho(B) = \rho_M - \rho_{Pro}$$

где је ρ_M електронска густина измерена у молекулу, а ρ_{Pro} је густина за прототип молекула, који се састоји из суперпозиције два атома који не интерагују, а налазе се на растојању које одговара равнотежној дужини везе. Дакле, ρ_{Pro} служи као референтна електронска густина како би се одредила природа дистрибуције наелектрисања у молекулима у односу на одвојене атоме који још нису наградили везу. Показано је да постоје два типа ковалентне везе. Први тип се јавља код веза као што су Н-Н, Li-Li, C-C, Si-Si, C-Н и остали код којих је вредност $\Delta\rho(B)$ значајно позитивна. Код

ових хемијских веза електронска густина је значајна у области где се наградила веза и понаша се као „лепак“ који спаја атоме. Међутим, други тип везе показује негативне или незнатно позитивне вредности $\Delta\rho(B)$. Нађено је да овом другом типу припадају везе F-F, Cl-Cl, O-O, S-S, N-N, N-O, C-F, C-O у различитим молекулима [7]. Вредно је напоменути да су експериментална истраживања везујуће електронске густине вршена много пре него што је уведен појам везивања помаком наелектрисања.

ЗАКЉУЧАК

У овом раду дат је преглед најновијих истраживања из области теорије хемијске везе. Показано је да, поред традиционалне поделе на ковалентни и јонски тип хемијске везе, постоји нови тип хемијског везивања, назван везивање помаком наелектрисања (енгл. *Charge-shift bonding*). Овај тип хемијског везивања је откривен применом метода валентне везе, али је доказан и помоћу других теоријски независних модела. Потпора овим теоријским резултатима су и експериментално одређене електронске густине у тзв. везујућим регионима. Сви поменути резултати показују да је механизам хемијског везивања између јако електронегативних атома (на пример у молекулима F_2 , Cl_2 , Br_2 , итд.) битно другачији од оног који постоји у молекулу H_2 , који се може сматрати прототипом ковалентног везивања. Везивање помаком наелектрисања се јавља код оних веза које су окружене значајном електронском густином, што доводи до јаког Паулијевог одбијања, чиме долази до смањења удела ковалентне компоненте. Везивање помаком наелектрисања је тип хемијског везивања у коме највећи део енергије везе долази од резонанције („мешања“) ковалентних и јонских структура којима се описује дата веза. Најдрастичнији пример је нађен у молекулу F_2 , за који је показано да сама ковалентна структура нема везивни карактер, већ да целокупна енергија везе долази од мешања ковалентне и јонских структура. Циљ овог рада је да упозна читаоце *Хемијској прејледа* са најновијим резултатима из теорије хемијске везе и да покаже како је ово област хемије која се и даље развија и мења.

Abstract

CHARGE-SHIFT BONDING – A NEW TYPE OF CHEMICAL BONDING

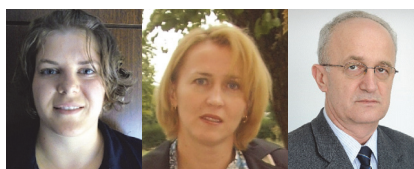
Sladana ĐORĐEVIĆ, Slavko RADENKOVIĆ, Faculty of Science, University of Kragujevac

This paper deals with a central paradigm of chemistry, the electron-pair bonding. It has been shown that alongside the two classical covalent and ionic bond types, there exists a class of charge-shift bonds. Within valence bond theory, charge-shift bonding is manifested by a large covalent-ionic resonance energy which comes from the electron-pair fluctuation. The charge-shift bonding was found in homopolar bonds of electronegative and/or lone-pair-rich elements, and in heteropolar bonds of these elements among themselves and with other atoms. The concept of charge-shift bonding was introduced based on results of

modern *ab initio* valence bond methods. The sustainability of the concept was corroborated by means of several independent theoretical approaches, and by means of experimental results.

ЛИТЕРАТУРА

- G. N. Lewis, *The Atom and the Molecule*, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 762.
- W. Heitler, F. London, *Wechselwirkung neutraler Atome und homöpolare Bindung nach der Quantenmechanik*, Z. Phys. 44 (1927) 455.
- L. Pauling, *The Shared-Electron Chemical Bond*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 14 (1928) 359.
- S. Radenković, *O prirodi hemijske veze u molekulu C₂*, Hemijski preglad, 57 (2016) 123.
- S. Shaik, P. C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*, Wiley-Interscience: New York (2007) 2.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Magnetic Susceptibility to the Structure of Molecules*, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1367.
- S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *Charge-Shift Bonding—A Class of Electron-Pair Bonds That Emerges from Valence Bond Theory and Is Supported by the Electron Localization Function Approach*, Chem. Eur. J. 11(21) (2005) 6358.
- S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty, *Charge-Shift Bonding and its Manifestations in Chemistry*, Nat. Chem. 1 (2009) 443.
- S. Radenković, D. Danovich, S. Shaik, P. C. Hiberty, B. Braïda, *The Nature of Bonding in Metal-metal Singly Bonded Coinage Metal Dimers: Cu₂, Ag₂ and Au₂*, J. Theor. Comput. Chem. 1116 (2017) 163.



Анђела А. ФРАНИЋ¹, Снежана РАЈКОВИЋ¹ и Милош И. ЂУРАН²

¹Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Р. Домановића 12, 34000 Крагујевац

²Српска академија наука и уметности, Кнез Михаилова 35, 11000 Београд

АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЕ(II). ПОЛИНУКЛЕАРНИ КОМПЛЕКСИ ПЛАТИНЕ(II) КАО НОВА КЛАСА ПОТЕНЦИЈАЛНИХ АНТИТУМОРСКИХ АГЕНАСА

Након открића да цисплатина комплекс показује антиинформорска својства (*cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], иакође познати као *cis*-DDP или CDDP) овај комплекс је најчешће примењивани антиинформорски агенс у хемиотерапији. Токсични ефекти које овај комплекс показује у току примене (као што су нефротоксичност, неуротоксичност, оштећење слуха, мучнина, повраћање, губитак косе, губитак осетљивости у рукама) су врло озбиљни и били су подстицај за нова истраживања у ирацијационој синтези и истраживања антиинформорске активности сличних платине(II) комплекса. У току прошлих 40 година, обављен је велики број истраживачких студија, које су се односиле на истраживање антиинформорске активности и синтезу огромног броја нових комплекса платине(II) који су структурно слични цисплатини. У циљу добијања комплекса који ће имати бољу антиинформорску активност, већу растворљивост и мању токсичност у односу на цисплатину, синтетисани су карбоплатина и оксалплатина, познати као друга генерација антиинформорских комплекса платине(II). Ова два комплекса платине(II), заједно са цисплатином, се примењују у хемиотерапији у целом свету. Поред ових комплекса, још три структурно слична комплекса платине(II) (недиплатина, ладиплатина и хеиплатина) су иренично у фази клиничких истраживања у САД, али је њихова примена у лечењу већ почела у појединим земљама, као што су Ја-

пан, Кина и Јужна Кореја. Поред тога, различити полинуклеарни комплекси платине(II) су предмет иреничних истраживања, као нова класа антиинформорских агенаса са потенцијалном клиничком применом. У светлу ових резултата, у току последњих десет година сарадници у нашој истраживачкој лабораторији иренично раде на синтези, структурној карактеризацији и биолошким истраживањима серије нових динуклеарних комплекса платине(II) са различитим хетероцикличним јединицама која садрже азот у иреничној као мостним лигандима, као што су иридазин (*pydz*), иримидин (*pt*) и ириразин (*prz*). Овај рад представља крајак иренично наших недавно објављених резултата који се односе на серију комплекса иреничне формуле [Pt(L)Cl]₂(μ-X)]²⁺ (L је дигенитно координовани диамин, док је X ириразин или иридазин као мостни лиганд). Два динуклеарна комплекса платине(II), [Pt(1,3-*pd*)Cl]₂(μ-*prz*)]²⁺ и [Pt(en)Cl]₂(μ-*pydz*)]²⁺ (1,3-*pd* је 1,3-ирондиамин, ен је етилендиамин), су показали сличну, односно чак и бољу *in vitro* иреничну активност у односу на цисплатину на различитим информорским ћелијама, док је [Pt(en)Cl]₂(μ-*pydz*)]²⁺ комплекс показао мању *in vivo* токсичну активност на ембрионима зебрица. У складу са овим чињеницама, наша иренична је да ови наши најновији резултати могу бити од значаја за синтезу но-